

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicants : Shigetaka HAMADA, *et al.*
Serial No. : Unassigned
Filed : Herewith
For : DIAGNOSTIC METHOD FOR FUEL CELL
Group Art Unit : To Be Assigned
Examiner : To Be Assigned

CLAIM TO CONVENTION PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450

Sir:

Convention Priority from Japanese Patent Application No. 2002-364694 filed on December 17, 2002, is claimed in the above-referenced application. To complete the claim to the Convention Priority Date of said Japanese Patent Application, a certified copy thereof is submitted herewith.

Respectfully submitted,

Dated: 12-15-03



Laleh Jalali
Registration No. 40,031

KENYON & KENYON
1500 K Street, N.W. - Suite 700
Washington, DC 20005
Telephone: (202) 220-4200
Facsimile: (202) 220-4201

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application: 2002年12月17日

出願番号

Application Number: 特願2002-364694

[ST.10/C]:

[JP2002-364694]

出願人

Applicant(s): トヨタ自動車株式会社

E

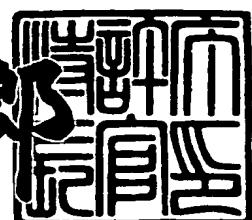
TSN 02-6068

TSN 2003-219

2003年 6月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一



出証番号 出証特2003-3045515

【書類名】 特許願
【整理番号】 PT02-164-T
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 8/04
【発明者】
【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
【氏名】 濱田 成孝
【発明者】
【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
【氏名】 近藤 政彰
【特許出願人】
【識別番号】 000003207
【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社
【代表者】 齋藤 明彦
【代理人】
【識別番号】 100083091
【弁理士】
【氏名又は名称】 田渕 経雄
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 009472
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池の診断方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料電池のアノードに水素または水素含有ガスを導入とともに、カソードに不活性ガスを導入するかまたは真空引きし、各セル電圧を測定することでクロスリーク量を判定する燃料電池の診断方法。

【請求項2】 水素濃淡電池の原理に基づいて生じるセルの電圧から該セルの水素クロスリーク量を求める請求項1記載の燃料電池の診断方法。

【請求項3】 燃料電池のスタック状態で各セル電圧の測定を行う請求項1記載の燃料電池の診断方法。

【請求項4】 ガス供給圧と冷却温度の少なくとも一方を変えて各セル電圧を測定する請求項1記載の燃料電池の診断方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は燃料電池（たとえば、固体高分子電解質型燃料電池などの低温型燃料電池）の診断方法に関し、とくに電解質膜のクロスリークに係る燃料電池の診断方法に関する。

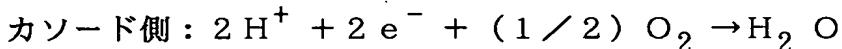
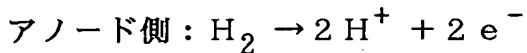
【0002】

【従来の技術】

固体高分子電解質型燃料電池は、膜一電極アッセンブリ（MEA : Membrane-Electrode Assembly）とセパレータとの積層体からなる。膜一電極アッセンブリは、イオン交換膜からなる電解質膜とこの電解質膜の一面に配置された触媒層からなる電極（アノード、燃料極）および電解質膜の他面に配置された触媒層からなる電極（カソード、空気極）とからなる。膜一電極アッセンブリとセパレータとの間には、アノード側、カソード側にそれぞれ拡散層が設けられる。セパレータには、アノードに燃料ガス（水素）を供給するための燃料ガス流路が形成され、カソードに酸化ガス（酸素、通常は空気）を供給するための酸化ガス流路が形成されている。また、セパレータには冷媒（通常、冷却水）を流すための冷媒流

路も形成されている。膜一電極アッセンブリとセパレータを重ねてセルを構成し、少なくとも1つのセルからモジュールを構成し、モジュールを積層してセル積層体とし、セル積層体のセル積層方向両端に、ターミナル、インシュレータ、エンドプレートを配置し、セル積層体をセル積層方向に締め付け、セル積層体の外側でセル積層方向に延びる締結部材（たとえば、テンションプレート）、ボルト・ナットにて固定して、スタックを構成する。

各セルの、アノード側では、水素を水素イオン（プロトン）と電子にする反応が行われ、水素イオンは電解質膜中をカソード側に移動し、カソード側では酸素と水素イオンおよび電子（隣りのMEAのアノードで生成した電子がセパレータを通してくる、またはセル積層方向一端のセルのアノードで生成した電子が外部回路を通して他端のセルのカソードにくる）から水を生成するつぎの反応が行われる。



【0003】

電解質膜はプロトンのみを膜中を膜厚方向に移動させるべきものであるが、極微量の水素がアノード側からカソード側に、または極微量のエアがカソード側からアノード側に、膜中を膜厚方向に移動し（これをクロスリークという）、膜を通過した所で水素が酸素と反応し熱を生じて膜を劣化させ、燃料電池の耐久性、寿命を低下させる。

クロスリークの有無、進行の診断方法は、従来、つぎの2つの方法の何れかで行われている。

① アノード側に燃料ガスを流すとともに、カソードに酸化ガスを流した時の、セル電圧の変化からクロスリーク量を判定する方法で、特開平9-27336号公報に開示されている。

② 両極に窒素などの不活性ガスを満たして差圧をつけ、単位時間当たりの圧力変化量をクロスリーク量として測定する。

【0004】

【特許文献1】

特開平9-27336号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記①の方法には、定量性に欠けるという問題があり、上記②の方法には、積層状態での各セルのクロスリーク量が測定できず、測定しようとすると、分解して1セルずつ測定しなければならないという問題がある。

本発明の目的は、クロスリーク量を定量的に測定でき、かつスタック状態で各セルのクロスリーク量を測定できる、燃料電池の診断方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成する本発明はつきの通りである。

- (1) 燃料電池のアノードに水素または水素含有ガスを導入するとともに、カソードに不活性ガスを導入するかまたは真空引きし、各セル電圧を測定することでクロスリーク量を判定する燃料電池の診断方法。
- (2) 水素濃淡電池の原理に基づいて生じるセルの電圧から該セルの水素クロスリーク量を求める(1)記載の燃料電池の診断方法。
- (3) 燃料電池のスタック状態で各セル電圧の測定を行う(1)記載の燃料電池の診断方法。
- (4) ガス供給圧と冷却温度の少なくとも一方を変えて各セル電圧を測定する(1)記載の燃料電池の診断方法。

【0007】

上記(1)、(2)、(3)の燃料電池の診断方法では、アノードに水素、カソードに不活性ガス(たとえば、窒素)を導入すると、セルにはアノード側の水素と電解質膜を通過したカソード側の水素の濃淡差(分圧差)に依存した起電力が発生し、その時の各セル電圧をモニタリングすることにより、各セルのクロスリーク量を定量的に求めることができる。それを総和すればスタックのクロスリーク量が求まる。このクロスリーク量の測定は、セルを積層したスタック状態で行うことができる。

上記（4）の燃料電池の診断方法では、ガス供給圧と冷却温度の少なくとも一方を変えて各セル電圧を測定するので、燃料電池運転の各状態でのクロスリーク量を測定でき、予測することができる。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の燃料電池を図1～図6を参照して説明する。

本発明で対象となる燃料電池は低温型燃料電池であり、たとえば固体高分子電解質型燃料電池10である。該燃料電池10は、たとえば燃料電池自動車に搭載される。ただし、自動車以外に用いられてもよい。

【0009】

固体高分子電解質型燃料電池10は、図4、図5に示すように、膜一電極アッセンブリ（MEA：Membrane-Electrode Assembly）とセパレータ18との積層体からなる。膜一電極アッセンブリは、イオン交換膜からなる電解質膜11と、この電解質膜11の一面に配置された触媒層12からなる電極（アノード、燃料極）14および電解質膜11の他面に配置された触媒層15からなる電極（カソード、空気極）17とからなる。膜一電極アッセンブリとセパレータ18との間には、アノード側、カソード側にそれぞれ拡散層13、16が設けられる。

膜一電極アッセンブリとセパレータ18を重ねてセル19を構成し、少なくとも1つのセルからモジュールを構成し、モジュールを積層してセル積層体とし、セル積層体のセル積層方向両端に、ターミナル20、インシュレータ21、エンドプレート22を配置し、セル積層体をセル積層方向に締め付け、セル積層体の外側でセル積層方向に延びる締結部材（たとえば、テンションプレート24）、ボルト・ナット25にて固定して、スタック23を構成する。

【0010】

セパレータ18は、カーボン、またはメタル、またはメタルと樹脂フレーム、または導電性樹脂、の何れか、またはその組み合わせからなる。図示例はカーボンセパレータの場合を示している。ただし、セパレータ18は、カーボン製に限るものではない。

セパレータ18には、アノード14に燃料ガス（水素）を供給するための燃料

ガス流路27が形成され、カソード17に酸化ガス（酸素、通常は空気）を供給するための酸化ガス流路28が形成されている。燃料ガスも酸化ガスも反応ガスである。また、セパレータには冷媒（通常、冷却水）を流すための冷媒流路26も形成されている。冷媒流路26はセル毎に、または1以上のセル毎に（たとえば、モジュール毎に）設けられている。

【0011】

図6に示すように、セパレータ18には、セル積層方向に貫通する、冷媒マニホールド29、燃料ガスマニホールド30、酸化ガスマニホールド31が設けられる。

冷媒マニホールド29は入側29aと出側29bを有し、冷媒は入側29aからセル内の冷媒流路26を通って出側29bへ流れる。

燃料ガスマニホールド30は入側30aと出側30bを有し、燃料ガスは入側30aからセル内の燃料ガス流路27を通って出側30bへ流れる。

酸化ガスマニホールド31は入側31aと出側31bを有し、酸化ガスは入側31aからセル内の酸化ガス流路28を通って出側31bへ流れる。

【0012】

図1に示すように、冷媒マニホールド29には冷媒（冷却水）配管32が接続されている。

燃料ガスマニホールド30には燃料ガス配管33が接続されている。

酸化ガスマニホールド31には酸化ガス配管34が接続されている。

【0013】

図1に示すように、セル19には、セル電圧モニター40が取付けられている。セル電圧モニター40は、スタック23に積層された各セル19毎に、または複数のセル19毎に、セル19に取付けられ、セル電圧モニター32が取付けられたセル19の電位を検出する。セル電圧モニター32は、セル19のセパレータ18に取り付けられる。

セル19を積層したスタック23、冷媒配管32、燃料ガス配管33、酸化ガス配管34、セル電圧モニター40は、燃料電池運転時に必要なものであるが、そのまま、クロスリークテスト時にも使用される。

【0014】

クロスリークテストのために、つぎの測定装置、コンピュータ（データロガー）が設けられる。

冷媒配管34には、冷却水温度測定用の温度検出器、たとえば熱電対35が設けられる。

燃料ガス配管33には、燃料ガス配管33中のガス圧力（クロスリークテスト時の水素圧力）を測定する圧力計36が設けられる。

酸化ガス配管34には、酸素ガス配管34中のガス圧力（クロスリークテスト時の窒素圧力）を測定する圧力計37が設けられるとともに、マスフローコントローラ（N₂用）が設けられる。

熱電対35の測定値、圧力計36の測定値、圧力計37の測定値、セル電圧モニター40の検出値は、コンピュータ（データロガー）39に送信され、入力される。

【0015】

データロガー33に入力された各セル19の電位の差から、各セル19の起電力Eが算出される。

たとえば、図1において、スタックの一端のセル19のセパレータ18の、セル電圧モニター32によって検出された電位が、たとえば0.07Vとし、つぎのセル19のセパレータ18の検出電位が0.14Vとし、さらにつぎのセル19のセパレータ18の検出電位が0.21Vとすると、スタック一端のセル19の起電力Eは、0.07Vであり、つぎのセル19の起電力は0.14V-0.07V=0.07Vであり、さらにつぎのセル19の起電力は0.21V-0.14V=0.07Vであるといった具合である。

【0016】

上記の装置において実行される本発明の燃料電池の診断方法は、燃料電池10のアノード14に水素または水素含有ガスを導入するとともに、カソード17に不活性ガス（たとえば、窒素）を導入するかまたは真空引きし、各セル電圧を測定することでクロスリーク量を判定する燃料電池の診断方法からなる。

クロスリーク量の測定、判定は、セル19を積層してスタック23とした状態で行なわれる。

【0017】

アノード14側に水素または水素含有ガスを流し、カソード17側に不活性ガス（たとえば、窒素）を流すかまたは真空引きすると、セル19には、アノード14側の水素と電解質膜11を通過したカソード17側の水素の濃淡差（分圧差）に依存した起電力Eが発生する。

その起電力Eは、つぎのネルンストの式（1）に従う。

$$E = 2.3026 \times \{ (RT) / (2F) \} \times 10g_{10} \{ P_{H2}(a) / P_{H2}(c) \} \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

ここで、

E : セルの起電力（セル電圧モニター32により検出された電位の差）

R : 気体定数 8.31 (J/mol·K)

F : ファラデー定数

T : 温度 (°K) (熱電対35で計測)

$P_{H2}(a)$: アノード側の水素圧力 (KPaabs) (圧力計36で計測)

圧力計36、熱電対35、セル電圧モニター32で計測した値を（1）式に代入することにより、カソード側の水素分圧 $P_{H2}(c)$ を求めることができる。

【0018】

一方、カソード側の水素分圧 $P_{H2}(c)$ と、そのセルの膜のクロスリーク量との間には、つぎの（2）式の関係が成立する。

$$P_{H2}(c) = \{ (\text{クロスリーク量}) / (\text{カソード側ガス量}) \} \times P_{\text{全}}(c) \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

ここで、

$P_{\text{全}}(c)$: カソード側の不活性ガスの全圧 (KPaabs) (圧力計37で計測)

(2)式で、

(カソード側ガス量) = (窒素流量) + (クロスリーク量) ≈ (窒素流量)
と近似して、(カソード側ガス量)をマスフローコントローラ38により計測す

る。

【0019】

(2) 式において、 $P_{H2}(c)$ には(1)式で演算された値を用い、 $P_{全}(c)$ には圧力計37で計測された値を用い、カソード側ガス量にはマスフローコントローラ38により計測された値を用いることにより、各セルのクロスリーク量を演算し求めることができる。各セルのクロスリーク量を総和するとスタック23のセル全体のクロスリーク量が求まる。

これによって、従来測定ではできなかったセル積層状態での各セルのクロスリーク量を定量的に求めることができる。

【0020】

図2はセル電圧モニター40で測定されたセル電位の差として求めた各セル19の、セル電圧（各セル起電力）E／時間のグラフである。図2において、セル電圧（各セル起電力）Eが山状となっているのは、燃料電池の通常運転で燃料電池のカソード側にあったエアが残っているのでその影響が出ているためであるが、すぐにエアが窒素で置換されてセル電圧（各セル起電力）Eは時間に対してほぼ一定値に収斂する。この一定値に収斂したセル電圧（各セル起電力）Eは、通常、各セルで異なっている。

【0021】

図3は、図1のEを用いて式(1)から $P_{H2}(c)$ を演算し、その $P_{H2}(c)$ を用いて式(2)から演算して求めた各セルのクロスリーク量を示している。図2において、セルNo.は、スタック一端から他端に向かって順に付したセル番号である。

図3に示すように、各セル19でクロスリーク量が定量的に求められる。このクロスリーク量はセルを積層したスタック状態で求められたものである。

【0022】

上記ではカソード側に導入される不活性ガスを窒素の場合を例にとったが、不活性ガスは窒素に限るものではなく、ヘリウムやアルゴンに変えてもよいし、あるいは真空引きしてもよい。

また、圧力計36、37の数を増やして、ガス入口と出口にそれぞれつけるよ

うにすれば、セル面内のリーク位置を、ガス入口に近い所かガス出口に近い所かまで特定できるようになる。

【0023】

また、アノード14とカソード17の圧力を変化させることで、たとえば差圧をつけて測定することで、膜11の劣化度（孔あき具合）を把握することが可能である。たとえば、差圧をかえて測定した場合に、一部のセルのクロスリーク量が大きく変わらるようであれば、そのセルの膜の孔あきが予想される。

また、冷媒（冷却水）温度を変化させることで、クロスリーク量の温度依存性を測定することができる。

また、圧力と温度の何れか少なくとも一方を変えて測定し、それを燃料電池の通常運転領域の圧力、温度範囲で変化させることにより、通常運転領域でのクロスリーク量と膜劣化を予想でき、膜11、燃料電池10の耐久信頼性を把握できる。

【0024】

【発明の効果】

請求項1、2、3の燃料電池の診断方法によれば、アノードに水素、カソードに不活性ガス（たとえば、窒素）を導入し、その時の各セル電圧をモニタリングするので、各セルのクロスリーク量を定量的に求めることができる。それを総和すればスタックのクロスリーク量が求まる。このクロスリーク量の測定は、セルを積層したスタック状態で行うことができる。

請求項4の燃料電池の診断方法によれば、ガス供給圧と冷却温度の少なくとも一方を変えて各セル電圧を測定するので、燃料電池運転の各状態でのクロスリーク量を予測することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の燃料電池の診断方法を実行する装置の系統図である。

【図2】

本発明の燃料電池の診断方法におけるセル電圧（各セル起電力）／時間のグラフである。

【図3】

本発明の燃料電池の診断方法におけるクロスリーク量／セルNoの棒グラフである。

【図4】

本発明の燃料電池を含む燃料電池スタックの側面図である。

【図5】

図4の燃料電池スタックの一部の拡大断面図である。

【図6】

図4のうちセルの正面図である。

【符号の説明】

1 0 (固体高分子電解質型) 燃料電池

1 1 電解質膜

1 2、 1 5 触媒層

1 3、 1 6 拡散層

1 4 電極 (アノード、 燃料極)

1 7 電極 (カソード、 空気極)

1 8 セパレータ

1 9 セル

2 0 ターミナル

2 1 インシュレータ

2 2 エンドプレート

2 3 スタック

2 4 締結部材 (テンションプレート)

2 5 ボルト

2 6 冷媒流路 (冷却水流路)

2 7 燃料ガス流路

2 8 酸化ガス流路

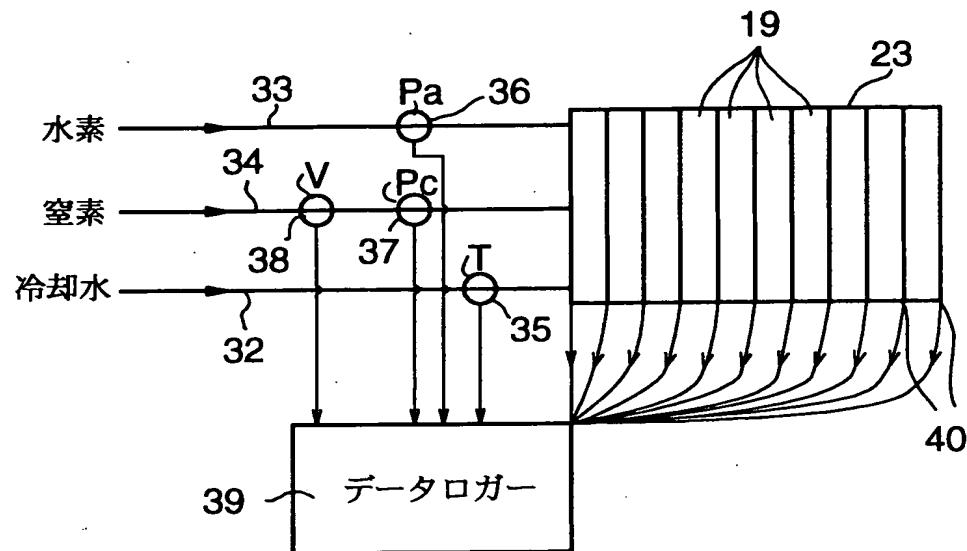
2 9 冷媒マニホールド

2 9 a 入側

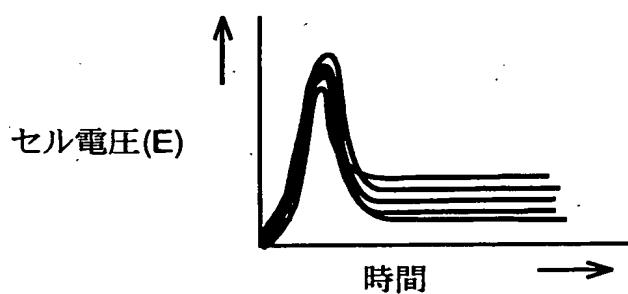
- 29 b 出側
- 30 燃料ガスマニホールド
- 30 a 入側
- 30 b 出側
- 31 酸化ガスマニホールド
- 31 a 入側
- 31 b 出側
- 32 冷媒配管
- 33 燃料ガス配管
- 34 酸化ガス配管
- 35 熱電対
- 36 圧力計（水素または水素含有ガス測定用）
- 37 圧力計（不活性ガス測定用）
- 38 マスフローコントローラ（不活性ガス用）
- 39 データロガー
- 40 セル電圧モニター

【書類名】 図面

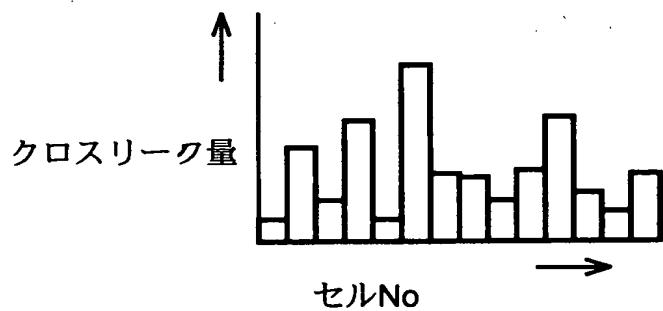
【図1】

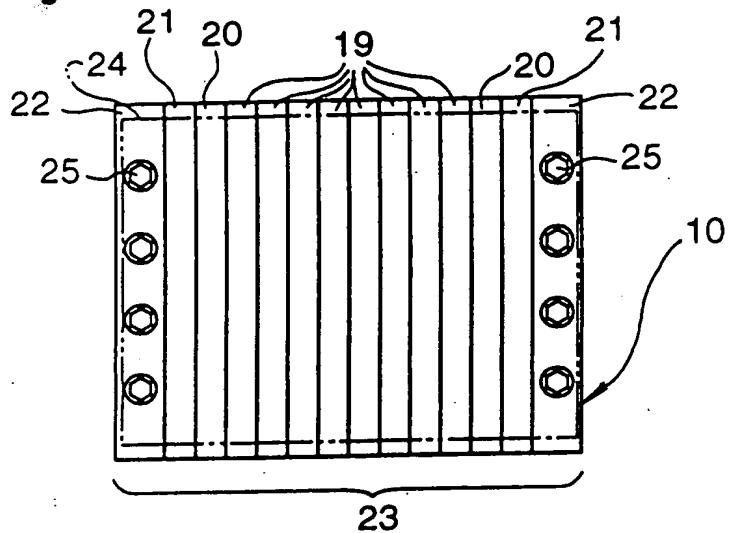


【図2】



【図3】





【図5】

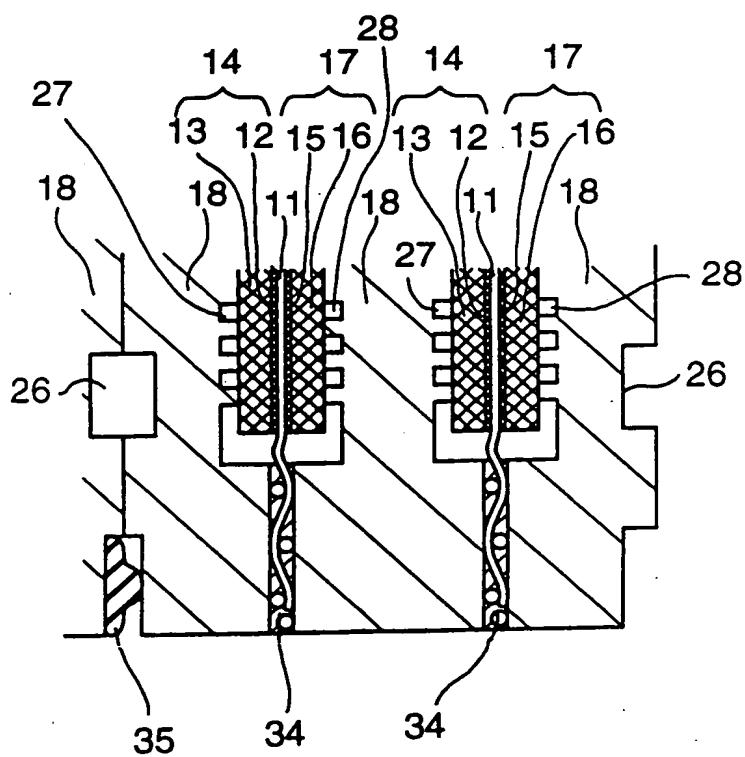
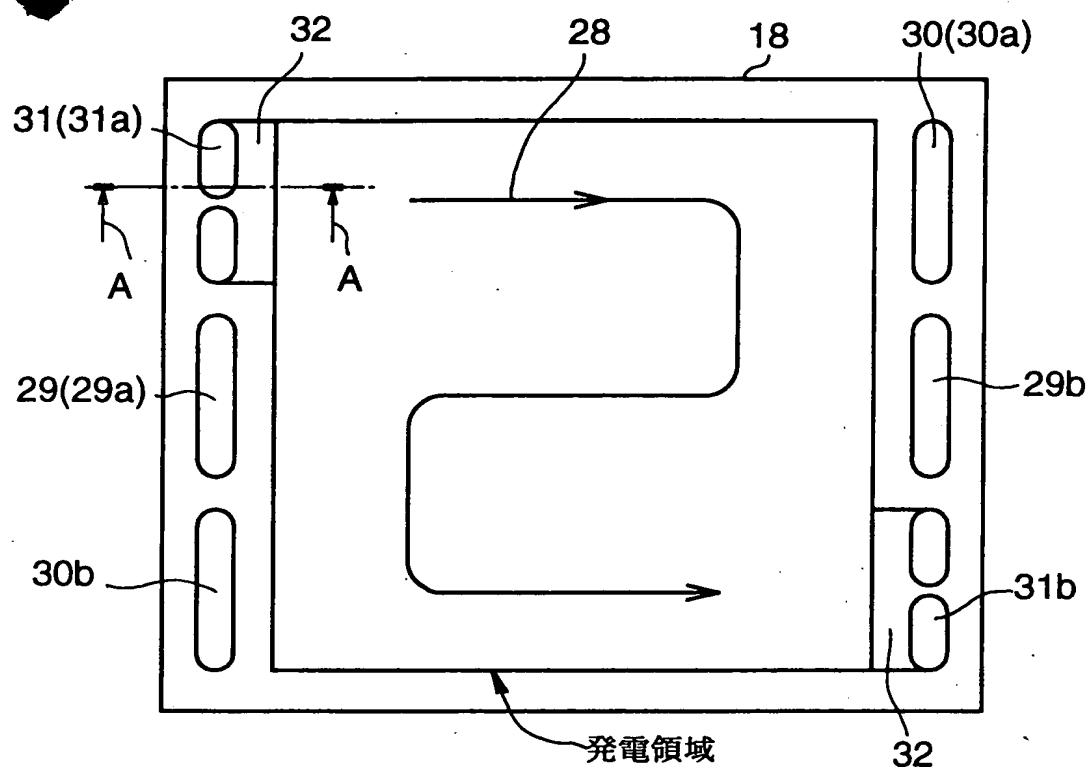


図6】



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 クロスリーク量を定量的に測定でき、かつスタック状態で各セルのクロスリーク量を測定できる、燃料電池の診断方法の提供。

【解決手段】 (1) 燃料電池のアノード14に水素または水素含有ガスを導入するとともに、カソード17に不活性ガスを導入するかまたは真空引きし、各セル電圧を測定することでクロスリーク量を判定する燃料電池の診断方法。 (2) 水素濃淡電池の原理に基づいて生じるセルの電圧から該セルの水素クロスリーク量を求める。 (3) 燃料電池のスタック状態で各セル電圧の測定を行う。 (4) ガス供給圧と冷却温度の少なくとも一方を変えて各セル電圧を測定する。

【選択図】

図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-364694
受付番号	50201906736
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年12月18日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年12月17日

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000003207]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県豊田市トヨタ町1番地

氏 名 トヨタ自動車株式会社